УДК 541.128;66.097

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ

С.И. Галанов**, О.И. Сидорова*, Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гущин

*Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru
**Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
Томский научный центр СО РАН
E-mail: maks@fisman.tomsk.ru

В реакции глубокого окисления CO и C_4H_{10} изучены оксидные нанесенные катализаторы перовскитной структуры. Проведены сравнения активности платиносодержащего катализатора и оксидных систем в глубоком окислении. Сделан вывод о том, что каталитическая система, содержащая в структуре сверстехиометрический марганец, наиболее оптимальна для использования в теплогенераторах.

Металлокерамические носители для катализаторов глубокого окисления углеводородов и CO привлекательны следующими свойствами [1]: теплопроводностью – средней между металлическими и керамическими (оксидными носителями); меньшей теплорассеивающей способностью, чем металлические блоки. В то же время в отличие от керамических носителей они позволяют избежать локальных перегревов каталитического блока, приводящих к спеканию каналов (как в случае с оксидной керамикой) или термическому разрушению и агрегации активной фазы. Эти свойства можно регулировать в достаточно широких пределах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2, 3], варьируя металлическую и оксидную составляющие в носителе. В процессе СВС возможно в достаточно широком интервале варьировать пористость носителя (т. е. газодинамическое сопротивление каталитического блока), его плотность и механические свойства.

Немаловажное значение имеет факт электропроводности металлокерамических носителей, что позволяет произвести предварительный разогрев каталитических блоков электрическим током до начала «зажигания» экзотермической реакции окисления. В связи с чем каталитические блоки, изготовленные на основе металлокерамических носителей, весьма перспективны для тепловых каталитических конвекторов, каталитических дожигателей газов промышленных производств и в качестве нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Металлокерамические блоки, полученные СВС, используют для процессов фильтрационного горения газов в теплогенераторах, что позволяет повысить КПД установок и снизить выброс вредных веществ в атмосферу. Нанесение активных катализаторов позволит стабилизировать фронт горения относительно внешней поверхности пористого тела, снизить температуру «зажигания» и горения газовоздушной смеси, уменьшить образование CO и C_nH_m. Остаются не решены некоторые важные задачи: это выбор активного компонента, способ его нанесения и закрепления в порах металлокерамической матрицы. Для этого необходимо соблюдать ряд условий:

1. Активный компонент должен окислять углеводороды и CO при низких температурах и сохранять каталитические свойства при работе в смесях с низким содержанием кислорода (при эквимолекулярных соотношениях кислород – углеводороды) и после высокотемпературных воздействий.

2. Активный компонент (смесь оксидов) должен взаимодействовать с матрицей с образованием промежуточного слоя, обладающего высокой адгезией, термической стабильностью и устойчивостью к термоциклированию.
3. При образовании прочных покрытий наносимые оксиды не должны активно (химически) взаимодействовать с металлокерамической матрицей и образовывать неактивные при глубоком окислении соединения.
4. При формировании активной каталитической массы в порах насадки не должно происходить закупорки пор, т. к. это приводит к росту гидродинамического сопротивления блока.

В качестве активного оксидного компонента предпочтителен класс соединений со структурой перовскита ABO_3 с комбинациями разновалентных ионов: $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ и $A^{+3}B^{+3}O_3$. Эти соединения способны образовывать смешанные кристаллы типа $A_{1-x}A'_xBO_3$ или $AB_{1-x}B'_xO_3$, с изменением температуры возможны переходы структур. В структурах имеют место искажения, дефекты и недостаточность (по сравнению со стехиометрическим количеством) кислорода [4]. В отличие от простых, бинарных окислов или катализаторов со структурой шпинели, которые, будучи изначально активными, имеют тенденцию к старению структур и потере активности в процессе работы, перовскиты устойчивы при 1000 °С и сохраняют свою кристаллическую структуру даже при валентных изменениях, которые могут встречаться для переходных металлов во время протекания на них каталитических реакций окисления [5].

Целью данных исследований являлось разработка состава оксидных фаз, активных в полном окислении легких углеводородов C_1–C_4 и СО, и технологии формирования термостабильных катализаторов на металлокерамическом носителе.

Экспериментальная часть

В работе изучены массивные оксидные катализаторы и нанесенные катализаторы, приготовленные на медно-оксидных металлокерамических носителях, полученных при использовании СВС. Носитель представлял собой пористую пластину (открытая пористость 55...60 %) из композита: сплав Ti (50...52 %), Fe (28...30 %), Cu (20...22 %) – керамика на основе Al_2O_3, где суммарная доля металлических фаз составляет 50...60 %. Для нанесения активного компонента использовалась многослойная пропитка носителя азотнокислыми солями металлов квалификации «ч.д.а.» с последующим просушиванием при 150 °С в течение 3 ч и прокаливанием при 900 °С в течение 8 ч для формирования на поверхности матрицы оксидной перовскитной структуры. Количество наносимого компонента составляло 5,0±0,5 мас. % от массы носителя. В качестве «базового» был выбран классический перовскит $LaCoO_3$ [6], последующие системы синтезировались с введением в состав $LaCoO_3$ ионов Ca, Ni и Mn для образования смешанных структур. Для сравнения каталитической активности использовался промышленный платиносодержащий катализатор АП-64, содержание платины 0,6 мас. % на γ-Al_2O_3 ($S_{уд.}$=195 м^2/г), предварительно отмытый от хлора, т. к. хлор является ингибитором реакций глубокого окисления.

Каталитические свойства образцов исследованы на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 100...400 °С. Анализ продуктов – хроматографический: «Цвет-100» с детектором ионизации пламени, «ЛХМ-80» с детектором по теплопроводности. Объемная скорость подачи реакционной смеси V варьировалась в интервале 6500...45000 ч$^{-1}$, концентрация C_4H_{10} и СО 1,0 об. %, содержание кислорода – стехиометрическое, коэффициент избытка кислорода 1,0 (остальное – азот). Изучение зауглероживаемости образцов производилось на каталитической проточной установке с весами Мак-Бена [6]. Удельная поверхность образцов ($S_{уд.}$, м^2/г) измерялась на приборе Sorbi-4.0 с помощью многоточечного метода БЭТ при использовании газа-адсорбата азота, расчет проводился в программном пакете SoftSorbi-M v.4.0.0.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты по модифицированию перовскита $LaCoO_3$ введением в структуру ионов никеля и кальция показали, что активность массивных образцов в окислении СО возрастает (таблица), но в области низких температур конверсия СО мала, и катализаторы по активности значительно уступают платиносодержащему АП-64. Составы, аналогичные составам, приведенным в таблице, были нанесены на металлокерамический носитель. В процессе приготовления катализаторов пропиткой носителя солями металлов выяснено, что металлокерамический носитель обладает выраженными капиллярными свойствами, наблюдается равномерное распределение активного компонента по толщине пластины. При последующей сушке и прокаливании эффекта вытеснения оксидной массы из пор носителя на поверхность не наблюдалось. При повышении содержания наносимых оксидов более 6 мас. % наблюдается увеличение газодинамического сопротивления блоков, что связано с закупоркой пор в изделии.

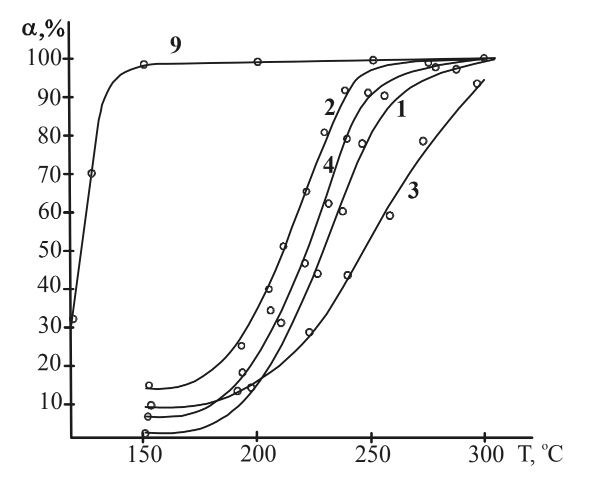
Отличия в особенностях окисления СО в зависимости от температуры для нанесенных катализаторов видны из рис. 1. Номера линий на графиках соответствуют составу катализаторов в таблице.

По характеру температурной зависимости конверсии СО (рис. 1) видно, что наиболее близки к платиносодержащему катализатору образцы с оксидным составом № 7, 8 (таблица), полученные замещением кобальта в структуре перовскита марганцем. Наиболее активен в реакции окисления образец № 8 со сверхстехиометрическим (для структуры перовскита) содержанием Mn. В этом случае может проявляться эффект, отмеченный в [8]: при форми-

ровании структуры перовскита происходит вытеснение на поверхность и образование высокодисперсных оксидов марганца, связанных с оксидной решеткой перовскита, что значительно повышает активность катализатора. Если в окислении СО преимущество платиносодержащего катализатора по сравнению с оксидными явно – конверсия 100 % при температуре 150 °С (рис. 1), то в случае окисления C_4H_{10} – марганецсодержащие системы соизмеримы по активности с АП-64, а в области температур 150...200 °С конверсия бутана выше (рис. 2).

Таблица. *Состав катализаторов и конверсия СО*

№	Состав катализатора	Конверсия СО, %				$S_{уд.}$, м²/г
		150 °С	200 °С	250 °С	300 °С	
1	$LaCoO_3$	9,0	28,2	98,1	100	5,5
2	$Ca_{0,3}La_{0,3}Co_{0,4}O_x$	14,0	30,2	96,1	100	5,0
3	$Ca_{0,29}La_{0,29}Ni_{0,26}Co_{0,16}O_x$	8,8	26,5	80,1	98,2	4,7
4	$Ca_{0,28}La_{0,28}Ni_{0,16}Co_{0,28}O_x$	16,2	33,5	97,2	100	4,3
5	$Ca_{0,3}La_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,1}O_x$	5,2	20,2	55,6	95,3	4,8
6	$Ca_{0,2}La_{0,3}Ni_{0,2}Co_{0,3}O_x$	17,8	36,1	98,2	100	5,2
7	$LaCo_{0,5}Mn_{0,5}O_x$	43,2	70,4	96,3	100	8,6
8	$La_{0,5}Co_{0,25}Mn_{0,5}O_x$	74,1	99,2	100	100	9,1
9	АП-64	100	100	100	100	195,0



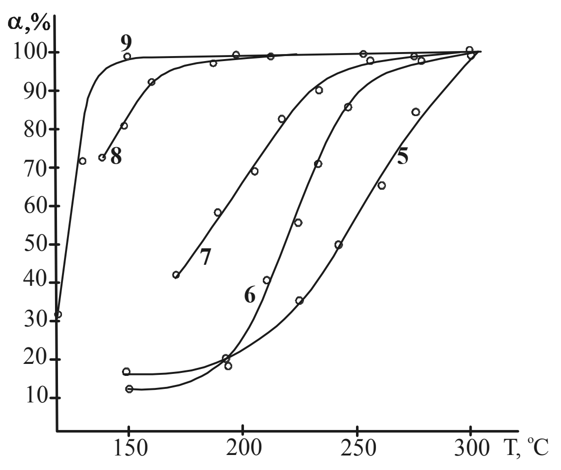


Рис. 1. *Каталитическая активность нанесенных катализаторов перовскитной структуры в реакции окисления СО, α, % конверсии СО*

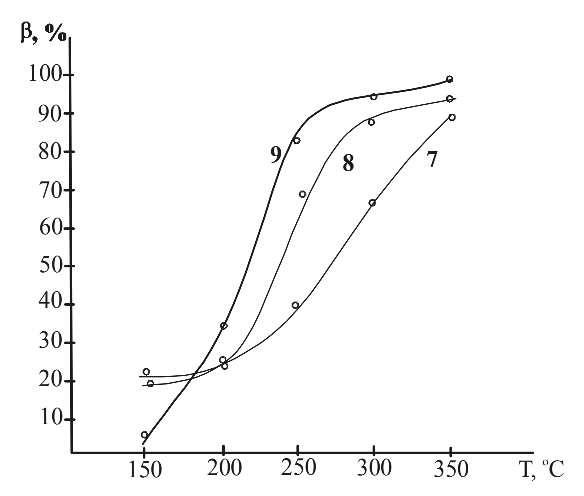


Рис. 2. *Каталитическая активность в реакции окисления бутана, β, % конверсии C_4H_{10}*

В работе [9] отмечалось, что катализаторы дожига, содержащие благородные металлы (Pt, Pd, Rh), сохраняют высокую конверсию СО даже при частичной дезактивации (при блокировании активной поверхности, например, серой) или при увеличении объемной скорости реакционной смеси по сравнению с оксидными системами. Это позволяет при одних и тех же условиях эксплуатации снижать объем каталитических блоков с платиносодержащими катализаторами в 2...5 раз по сравнению с оксидными. Применительно к окислению СО это верно. Так, из рис. 3 видно, что увеличение объемной скорости реакционной смеси приводит к резкому снижению степени превращения СО для оксидных марганецсодержащих систем, а для катализатора АП-64 снижение активности незначительно. В то же время при окислении бутана характер изменения конверсии от объемной скорости потока для всех систем одинаков, а в области больших скоростей конверсия C_4H_{10} на системе $La_{0,5}Co_{0,25}Mn_{0,5}O_x$ выше (рис. 4).

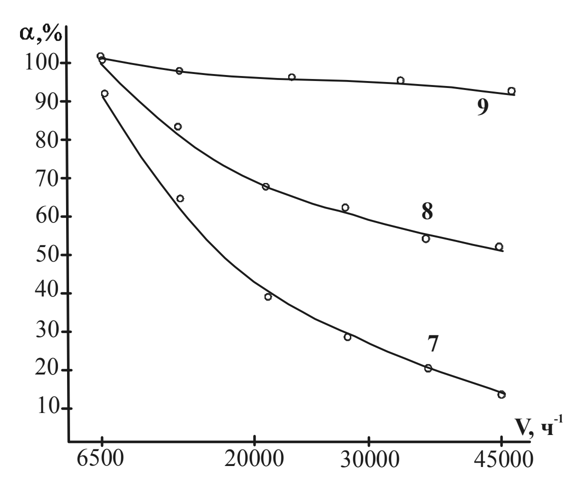


Рис. 3. *Каталитическая активность в окислении СО в зависимости от объемной скорости подачи реакционной смеси, α, % конверсия СО, 200 °С*

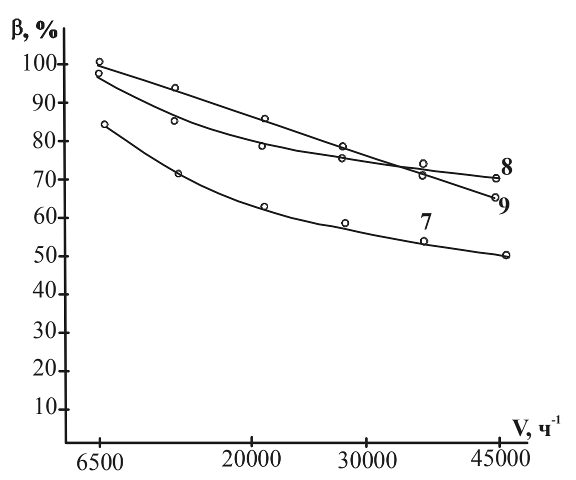


Рис. 4. *Каталитическая активность в окислении C_4H_{10} в зависимости от объемной скорости подачи реакционной смеси, β, % конверсии C_4H_{10}, 400 °C*

При прогреве катализаторов в реакционной смеси при температуре 800 °C в течении 8 ч для систем № 1–6 наблюдалось снижение активности, степень превращения CO снижалась на 5...10 %. Для образцов № 7, 8 термообработка не влияла на конверсию CO и C_4H_{10}. Все синтезированные катализаторы характеризуются прочным закреплением активного компонента на металлокерамическом носителе, уноса активного компонента и образования продуктов уплотнения не наблюдалось.

Вопрос углеотложения или образования продуктов уплотнения (ПУ) при глубоком окислении углеводородов практически не рассматривается в случае дожига вентиляционных газов шахт [10] или промышленных производств [11], т. к. в реакционной смеси присутствует избыточное по отношению к углеводородам количество кислорода. Для каталитического сжигания топлива, а особенно в теплогенераторах, соотношение «окислитель/восстановитель» поддерживается в соотношении, близком к стехиометрии, и часто возможны ситуации нештатной работы каталитического блока, т. е. недостаточная для полного окисления концентрация кислорода в реакционной смеси (при переходе на разные тепловые или мощностные режимы). Это может приводить к крекингу и пиролизу углеводородов с образованием на поверхности ПУ. При дальнейшей эксплуатации теплогенератора происходит процесс выгорания ПУ, что приводит к скачкообразному росту температуры и, как правило, спеканию блока, сегрегации активного компонента или прогару блока. Изучение кинетики образования ПУ на поверхности катализаторов показало, что скорость зауглероживания и количество продуктов уплотнения значительно больше для платиносодержащий системы, чем для оксидного контакта (рис. 5).

Это может быть связанно с рядом причин: более высокая активность платины в реакциях крекинга углеводородов, высокая кислотность носителя γ-Al_2O_3, и, в отличие от АП-64, оксидная система может расходовать часть решеточного кислорода на окисление ПУ, что снижает степень зауглероживаемости образца. С учетом того, что скорость выгорания углерода в случае платиносодержащих катализаторов примерно на два порядка выше [12], чем на оксидных системах, а теплопроводность γ-Al_2O_3 в ~2 раза ниже металлокерамических носителей, нештатная работа каталитического блока может привести к его разрушению. Конечно, релаксация к прежней активности для оксидных систем будет по времени более длительна, чем для платиносодержащих контактов.

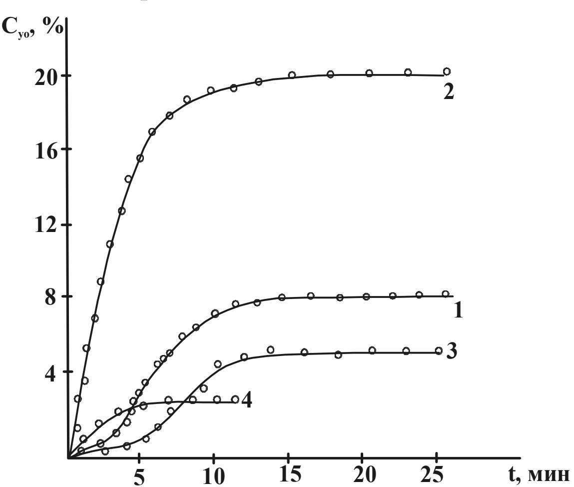


Рис. 5. *Кинетика углеотложения (образования ПУ). Катализатор АП-64: 1) 600, 2) 650 °C. Катализатор $La_{0,5}Co_{0,25}Mn_{0,5}O_x$: 3) 600, 4) 650 °C*

Таким образом, лантансодержащий перовскит со сверхстехиометрическим содержанием марганца, нанесенный на металлокерамический носитель, является высокоактивным катализатором глубокого окисления, близким по своим параметрам к платиносодержащему. Дальнейшее развитие технологии приготовления катализаторов на основе металлокерамических композиций, получаемых СВС синтезом, заключается в формировании активного компонента в структуре каталитической насадки в процессе СВС с получением апробированных в работе оксидных структур, что значительно повышает технологичность изготовления каталитических блоков.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 05-03-90000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихоф С.Ф., Садыков В.А., Литвак Г.С. и др. Генезис Со-содержащих катализаторов на основе керамометаллов // Научные основы приготовления и технологии катализаторов: III конф. Российской федерации и стран СНГ. – Ярославль, 1996. – С. 182–183.
2. Тюркин Ю.В., Мосин Ю.М., Чесалов Л.А. Метод СВС для изготовления катализаторов и носителей // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры: Междунар. семинар. – СПб., 1995. – Т. 1. – С. 104–105.
3. Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Китлер В.Д. Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых керамических материалов // Физика горения и взрыва. – 2002. Т. 38. – № 5. – С. 85–89.
4. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 186 с.
5. Каденаци Б.М., Шибанова М.Д. Катализаторы глубокого окисления углеводородов и методы их получения // Глубокое каталитическое окисление углеводородов: Сб.: Проблемы кинетики и катализа / Под ред. О.В. Крылова, М.Д. Шибанова. – М.: Наука, 1989. – Т. 18. – С. 124–132.
6. Podyacheva O., Ketov A., Ismagilov Z., Bos A., Veringa H. Development of perovskite catalysts in foam shape for high temperature catalytic combustion // EuropaCat-III, Krakov, Poland, 1997. – P. 451.
7. Курина Л.Н., Азаренко Е.А., Колпаков С.Н., Галанов С.И., Петров Л.А., Водянкина О.В. Углеотложение при парциальном окислении этиленгликоля на серебре // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70. – № 2. – С. 378–379.
8. Галанов С.И., Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Мутас И.Н., Курина Л.Н. Катализаторы сжигания природного // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 109–112.
9. Панчишный В.И. Каталитическое обезвреживание отработавших газов двигателей внутреннего сгорания // Глубокое каталитическое окисление углеводородов: Сб.: Проблемы кинетики и катализа / Под ред. О.В. Крылова, М.Д. Шибанова. – М.: Наука, 1989. – Т. 18. – С. 145–167.
10. Чумакова Н.А., Кленов О.П., Степанов Д.А. и др. Утилизация тепла реакции в процессе окисления метана из вентиляционных газов угольных шахт // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 45–50.
11. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. – Новосибирск: Наука, 1991. – 224 с.
12. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.

УДК 61.01.77